



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月 3 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 9 3 9 8 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 9 3 9 8 9 ]

出      願                      人                      株式会社半導体先端テクノロジーズ  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康





【書類名】 特許願

【整理番号】 02PN004A

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/31

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市小野川 1 6 番地 1 株式会社半導体先端  
テクノロジーズ内

【氏名】 青山 知憲

【特許出願人】

【識別番号】 597114926

【氏名又は名称】 株式会社半導体先端テクノロジーズ

【代理人】

【識別番号】 100082175

【弁理士】

【氏名又は名称】 高田 守

【電話番号】 03-5379-3088

【選任した代理人】

【識別番号】 100106150

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 英樹

【電話番号】 03-5379-3088

【選任した代理人】

【識別番号】 100120569

【弁理士】

【氏名又は名称】 大阿久 敦子

【電話番号】 03-5379-3088

**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 049397**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0214704**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体装置および半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン基板上に形成された第 1 の絶縁膜と、  
前記第 1 の絶縁膜の上に形成された第 2 の絶縁膜とを有する半導体装置であって、

前記第 1 の絶縁膜は、膜厚が 1 nm 以下でありサブオキシドの含有量が 30 % 以下であるシリコン酸化膜であり、

前記第 2 の絶縁膜は高誘電率絶縁膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 2】 シリコン基板上に形成された第 1 の絶縁膜と、  
前記第 1 の絶縁膜の上に形成された第 2 の絶縁膜とを有する半導体装置であって、

前記第 1 の絶縁膜は、膜厚が 1 nm 以下でありサブオキシドの含有量が 30 % 以下であるシリコン酸化膜であり、

前記第 2 の絶縁膜は高誘電率絶縁膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 3】 シリコン基板上に形成された第 1 の絶縁膜と、  
前記第 1 の絶縁膜の上に形成された第 2 の絶縁膜とを有する半導体装置であって、

前記第 1 の絶縁膜は、膜厚が 1 nm 以下であり酸素含有量が 0.1 atom % 未満であるシリコン窒化膜であり、

前記第 2 の絶縁膜は高誘電率絶縁膜であることを特徴とする半導体装置。

【請求項 4】 前記高誘電率絶縁膜は、金属酸化膜または金属珪酸化膜である請求項 1～3 のいずれか 1 に記載の半導体装置。

【請求項 5】 前記金属酸化膜は、ハフニウム、ジルコニウム、ランタンおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 の金属の酸化膜である請求項 4 に記載の半導体装置。

【請求項 6】 前記金属酸化膜が窒素を含む請求項 4 または 5 に記載の半導体装置。

【請求項 7】 前記金属珪酸化膜は、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン

、イットリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 の金属の珪酸化膜である請求項 4 に記載の半導体装置。

【請求項 8】 前記金属珪酸化膜が窒素を含む請求項 4 または 7 に記載の半導体装置。

【請求項 9】 減圧下においてフッ素を含むガスでシリコン基板の表面を処理する工程と、

減圧を維持した状態で前記シリコン基板の上に第 1 の絶縁膜を形成する工程と

、  
前記第 1 の絶縁膜の上に、酸素を含む原料を用いて第 2 の絶縁膜としての金属酸化膜を形成する工程と、

前記金属酸化膜を酸化性ガスの雰囲気下で加熱処理する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 10】 減圧下においてフッ素を含むガスでシリコン基板の表面を処理する工程と、

減圧を維持した状態で前記シリコン基板の上に第 1 の絶縁膜を形成する工程と

、  
前記第 1 の絶縁膜の上に、酸素を含む原料を用いて第 2 の絶縁膜としての金属珪酸化膜を形成する工程と、

前記金属珪酸化膜を酸化性ガスの雰囲気下で加熱処理する工程とを有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 11】 前記第 1 の絶縁膜は、シリコン酸化膜、シリコン酸窒化膜およびシリコン窒化膜よりなる群から選ばれるいずれか 1 の膜である請求項 9 または 10 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 12】 前記フッ素を含むガスでシリコン基板の表面を処理する工程が 25℃～600℃の範囲の温度で行われる請求項 9～11 のいずれか 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 13】 前記フッ素を含むガスの分圧は 100Pa 以下である請求項 9～12 のいずれか 1 に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 14】 前記フッ素を含むガスは、HF ガス、ClF<sub>3</sub> ガス、F<sub>2</sub>

ガスおよびNF<sub>3</sub>ガスよりなる群から選ばれる少なくとも1のガスである請求項9～13のいずれか1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記酸化性ガスは酸素ガスである請求項9～14のいずれか1に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記酸素ガスはオゾンまたは酸素ラジカルを含む請求項15に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 前記加熱処理は100℃～400℃の範囲の温度で行われる請求項9～16のいずれか1に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置および半導体装置の製造方法に関し、より詳細には、高誘電率の絶縁膜を有する半導体装置および半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路装置における高集積化が大きく進展しており、MOS (Metal Oxide Semiconductor) 型半導体装置では、高集積化に対応するためのトランジスタ等の素子の微細化、高性能化が図られている。特に、MOS構造を構成する要素の一つであるゲート絶縁膜に関しては、上記トランジスタの微細化、高速動作および低電圧化に対応すべく薄膜化が急速に進んでいる。

【0003】

ゲート絶縁膜を構成する材料としては、従来よりシリコン酸化膜やシリコン酸窒化膜などが用いられてきた。しかしながら、これらの材料を用いた場合には、薄膜化に伴いリーク電流が増大するという問題があった。

【0004】

一方、サブ0.1μm世代のCMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) では、ゲート絶縁膜に対して、シリコン酸化膜換算膜厚で1.5nm以下の性能が必要とされる。このため、

金属酸化膜または金属珪酸化膜（金属シリケート膜）などの比誘電率の大きい材料をゲート絶縁膜として用い、膜厚を大きくすることによってリーク電流を抑制することが提案されている。

#### 【0005】

しかしながら、金属酸化膜または金属珪酸化膜をシリコン基板上に直接成膜した場合には、成膜時または成膜後の熱処理によってシリコン基板の表面が酸化され、膜厚 1.5 nm 以上の厚いシリコン酸化膜が形成されてしまう。このため、1.5 nm 以下のシリコン酸化膜換算膜厚を得ることは困難であった。また、このシリコン酸化膜には、1 価、2 価または 3 価の状態のシリコンが酸素と結合し、酸化シリコンの化学量論的組成 ( $\text{SiO}_2$ ) よりもシリコン含有量が多い不完全な酸化物（サブオキサイド）が形成されるために、リーク電流が大きくなるという問題があった。そこで、金属酸化膜または金属珪酸化膜を形成する前に、シリコン基板の表面に、下地膜としてシリコン酸化膜、シリコン窒化膜またはシリコン酸窒化膜を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

#### 【0006】

シリコン基板の表面にサブオキサイドの含有量の少ないシリコン酸化膜を形成した場合、金属酸化膜または金属珪酸化膜の形成工程およびこれに続く加熱処理工程を経た後のシリコン酸化膜の膜厚増加量は小さくなり、比較的良好なリーク特性が得られる。しかし、高誘電率絶縁膜とシリコン酸化膜との積層構造では、シリコン酸化膜の膜厚を 1.0 nm 以下に制御する必要があり、シリコン基板の表面付近に存在するサブオキサイドの寄与が大きくなるという問題があった。

#### 【0007】

一方、減圧下または乾燥窒素などで満たされたクラスタ装置内において、シリコン基板表面の自然酸化膜の除去、成膜および形成された膜のモニタリングまでの工程を連続して行うことが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。これによれば、大気暴露によって引き起こされるおそれのある汚染物質や水などの吸着を回避することができるとされる。特許文献2では、減圧状態で前洗浄室に搬送されて希フッ酸処理を行われた後、水洗・乾燥後、再度真空引きされてゲート酸化炉に搬送されることが記載されている。しかしながら、処理室の水分管理

が困難であることから、この方法によって金属酸化膜または金属珪酸化膜を用いた半導体装置を製造することは難しいと考えられる。

#### 【0008】

また、従来より、シリコン酸化膜よりも比誘電率の大きいシリコン窒化膜が、高誘電率の金属酸化膜キャパシタとして使用されてきた。しかしながら、シリコン窒化膜がシリコン基板と接すると界面準位が増大すると考えられることから、最近ではシリコン酸窒化膜をゲート絶縁膜に用いることが行われている（例えば、特許文献3参照。）。

#### 【0009】

シリコン基板の表面を直接的に窒化する場合には、一般に、まず、シリコン基板表面に存在するサブオキサイドを多く含む自然酸化膜を希フッ酸水溶液によって除去することが行われる。次いで、水素ターミネーションによってシリコン基板の表面が再び酸化されるのを防止した後に窒化処理が行われる（例えば、特許文献4参照。）。しかしながら、シリコン基板の表面にある全てのシリコン原子を水素ターミネートすることは困難である。したがって、希フッ酸処理後の水洗・乾燥工程または窒化装置への搬送工程において、水素ターミネートされていないシリコン原子に水や酸素が吸着し、シリコンのサブオキサイドが形成される。これにより、膜厚1nm程度のシリコン窒化膜中に0.5atom%以上の酸素が含まれるという問題があった。

#### 【0010】

一方、シリコン基板と高誘電率の金属酸化膜との界面にシリコン酸窒化膜を用いることは、他にも報告されている（例えば、特許文献5～7参照。）。これらにおいては、シリコン基板とシリコン酸窒化膜との界面における窒素濃度を低くして界面準位を少なくするために、シリコン酸化膜を形成してからこれを窒化する方法が主流である。しかしながら、これらの例では、1原子層から3原子層のシリコン酸化膜を形成した後に窒化処理を行うために、上述したシリコン酸化膜を形成する場合と同様の問題がある。

#### 【0011】

さらに、高品質のシリコン酸化膜、シリコン窒化膜またはシリコン酸窒化膜を



下地膜として用いた場合であっても、この上に高誘電率の絶縁膜を成膜する際には下地膜の膜厚増加が起こる。したがって、下地膜の膜厚増加を抑制することのできる成膜手法が必要である。一方、これらの膜を下地膜として用いた場合、高誘電率絶縁膜の形成は、下地膜へのダメージが大きくなるスパッタリング法や面内均一性に劣る蒸着法よりも、化学気相成長法（Chemical Vapor Deposition, 以下、CVD法という。）によって行うことが好ましい。しかしながら、CVD法では、水分子、酸素分子、酸素ラジカルまたはオゾンなどの酸化性のガスを使用するために、下地膜の膜厚増加を抑制することが困難であるという問題があった。

**【0012】****【特許文献1】**

特開平11-126902号公報

**【特許文献2】**

特開2002-270596号公報

**【特許文献3】**

特開平2-256274号公報

**【特許文献4】**

特開2002-324902号公報

**【特許文献5】**

特開2001-257344号公報

**【特許文献6】**

特開2002-305196号公報

**【特許文献7】**

特開2002-324901号公報

**【0013】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、シリコン基板との界面特性に優れた絶縁膜を形成し、この絶縁膜の上に高誘電率の絶縁膜を形成することによって、高性能の半導体装置およびその製造方

法を提供することにある。

【0014】

本発明の他の目的および利点は、以下の記載から明らかとなるであろう。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体装置は、シリコン基板上に形成された第1の絶縁膜と、この第1の絶縁膜の上に形成された第2の絶縁膜とを有する半導体装置であって、第1の絶縁膜は、膜厚が1 nm以下でありサブオキシドの含有量が30%以下であるシリコン酸化膜であり、第2の絶縁膜は高誘電率絶縁膜であることを特徴としている。

【0016】

また、本発明の半導体装置は、シリコン基板上に形成された第1の絶縁膜と、この第1の絶縁膜の上に形成された第2の絶縁膜とを有する半導体装置であって、第1の絶縁膜は、膜厚が1 nm以下でありサブオキシドの含有量が30%以下であるシリコン酸化膜であり、第2の絶縁膜は高誘電率絶縁膜であることを特徴としている。

【0017】

さらに、本発明の半導体装置は、シリコン基板上に形成された第1の絶縁膜と、この第1の絶縁膜の上に形成された第2の絶縁膜とを有する半導体装置であって、第1の絶縁膜は、膜厚が1 nm以下であり酸素含有量が0.1 atom%未満であるシリコン窒化膜であり、第2の絶縁膜は高誘電率絶縁膜であることを特徴としている。

【0018】

本発明の半導体装置において、高誘電率絶縁膜としては、金属酸化膜または金属珪酸化膜を用いることができる。金属酸化膜は、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1の金属の酸化膜とすることができる。金属酸化膜は窒素を含んでいてもよい。また、金属珪酸化膜は、ハフニウム、ジルコニウム、ランタンおよびイットリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1の金属の珪酸化膜とすることができる。

金属珪酸化膜は窒素を含んでいてもよい。

#### 【0019】

本発明の半導体装置の製造方法は、減圧下においてフッ素を含むガスでシリコン基板の表面を処理する工程と、減圧を維持した状態でシリコン基板の上に第1の絶縁膜を形成する工程と、第1の絶縁膜の上に、酸素を含む原料を用いて第2の絶縁膜としての金属酸化膜を形成する工程と、金属酸化膜を酸化性ガスの雰囲気気下で加熱処理する工程とを有することを特徴としている。

#### 【0020】

また、本発明の半導体装置の製造方法は、減圧下においてフッ素を含むガスでシリコン基板の表面を処理する工程と、減圧を維持した状態でシリコン基板の上に第1の絶縁膜を形成する工程と、第1の絶縁膜の上に、酸素を含む原料を用いて第2の絶縁膜としての金属珪酸化膜を形成する工程と、金属珪酸化膜を酸化性ガスの雰囲気気下で加熱処理する工程とを有することを特徴としている。

#### 【0021】

本発明の半導体装置の製造方法において、第1の絶縁膜としては、シリコン酸化膜、シリコン酸窒化膜またはシリコン窒化膜を用いることができる。また、フッ素を含むガスでシリコン基板の表面を処理する工程は、25℃～600℃の範囲の温度で行われることが好ましい。さらに、フッ素を含むガスの分圧は100 Pa以下であることが好ましい。また、フッ素を含むガスは、HFガス、ClF<sub>3</sub>ガス、F<sub>2</sub>ガスおよびNF<sub>3</sub>ガスよりなる群から選ばれる少なくとも1のガスとすることができる。

#### 【0022】

本発明の半導体装置の製造方法において、酸化性ガスは酸素ガスとすることができる。ここで、酸素ガスはオゾンまたは酸素ラジカルを含んでいてもよい。また、加熱処理は、100℃～400℃の範囲の温度で行われることが好ましい。

#### 【0023】

##### 【発明の実施の形態】

図1～図7を用いて、本実施の形態による半導体装置および半導体装置の製造方法について説明する。尚、これらの図において、同じ符号を付した箇所は同じ

部分であることを示している。

#### 【0024】

実施の形態1.

図1は、本実施の形態にかかる半導体装置の断面図の一例である。

#### 【0025】

図1に示すように、シリコン基板1には、N型拡散層2、P型拡散層3、素子分離領域4、P型ソース・ドレイン拡散層5、N型ソース・ドレイン拡散層6、P型エクステンション領域7が形成されている。また、シリコン基板1の上には、素子分離領域4を除いて、第1の絶縁膜としてのシリコン酸化膜8が形成されている。本実施の形態においては、シリコン酸化膜8の膜厚を1nm以下とし、シリコン酸化膜8中のサブオキシドの含有量を30%以下とする。

#### 【0026】

また、シリコン酸化膜8の上には、第2の絶縁膜としてのハフニウム珪酸化膜9が形成されており、さらにハフニウム珪酸化膜9の上にはゲート電極10が形成されている。そして、ゲート電極10の側壁には、シリコン酸化膜11およびシリコン窒化膜12が形成されている。尚、本発明においては、第1の絶縁膜と第2の絶縁膜とでゲート絶縁膜を構成している。

#### 【0027】

本実施の形態では、ハフニウム珪酸化膜の代わりに他の高誘電率絶縁膜を用いてもよい。例えば、ジルコニウム珪酸化膜、ランタン珪酸化膜またはイットリウム珪酸化膜などを用いてもよい。また、ハフニウム、ジルコニウム、ランタンおよびイットリウムよりなる群から選ばれる2以上の金属の珪酸化膜であってもよい。さらに、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1の金属の酸化膜であってもよい。

#### 【0028】

例えば、シリコン酸化膜8の膜厚を0.5nm、サブオキシド含有量を30%とし、ハフニウム珪酸化膜9の膜厚を2.0nmとすると、シリコン酸化膜換算膜厚(Equivalent Oxide Thickness, 以下、EOTという。)は1.2nmとなる。

## 【0029】

一般に、金属酸化膜の比誘電率は、金属珪酸化膜の比誘電率よりも大きい。したがって、金属酸化膜を高誘電率絶縁膜として用いた場合には、同じ膜厚の金属珪酸化膜を高誘電率絶縁膜として用いた場合と比較して、同じ値のEOTを得るのに下地のシリコン酸化膜の膜厚を大きくすることができる。一方、シリコン酸化膜中のサブオキサイドは、シリコン基板との界面付近に比較的多く存在する。したがって、例えば、膜厚2.0nmのハフニウム酸化膜を用いた場合には、シリコン酸化膜中のサブオキサイドの含有量を20%以下とすることができる。

## 【0030】

ところで、ゲート電極にB（ホウ素）をドーピングしたシリコンを用いた場合、ゲート絶縁膜を薄膜化することによって、加熱処理によりBがゲート絶縁膜を突き抜けるという問題があった。これに対しては、金属酸化膜または金属珪酸化膜の中に窒素を含有させることが提案されている（例えば、米国特許第6,013,553号明細書、特開2001-257344号公報、特開2001-332547号公報、特開2002-299607号公報、特開2002-314067号公報参照。）。本発明においても、窒素を含むハフニウム珪酸化膜を第2の絶縁膜として用いることができる。この場合、ハフニウム珪酸化膜に変えて、ジルコニウム珪酸化膜、ランタン珪酸化膜またはイットリウム珪酸化膜を用いてもよい。また、ハフニウム、ジルコニウム、ランタンおよびイットリウムよりなる群から選ばれる2以上の金属の珪酸化膜を用いてもよい。さらに、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも1の金属の酸化膜であってもよい。これらのいずれの膜においても窒素を含むことができる。

## 【0031】

図2(a)～(f)および図3(a)～(e)は、図1に示す半導体装置の製造工程を示す断面図である。

## 【0032】

まず、図2(a)に示すように、シリコン基板1の所定領域にシリコン酸化膜を埋め込み、STI(Shallow Trench Isolation)構

造の素子分離領域 4 および犠牲酸化膜 13 を形成する。

#### 【0033】

次に、フォトリソグラフィ法によって所定領域にレジストパターン 14 を形成し、図 2 (b) に示すように、レジストパターン 14 をマスクとしてシリコン基板 1 内に P (リン) を複数回に分けて注入する。ここで、P を注入する目的は、拡散層の形成およびトランジスタの閾値電圧を調整するためである。

#### 【0034】

P の注入を終えた後は、不要となったレジストパターン 14 を除去する。続いて、同様にして、シリコン基板内に B (ホウ素) を注入する。その後、加熱処理を行うことによって拡散させて、N 型拡散層 2 および P 型拡散層 3 を形成する (図 2 (c))。

#### 【0035】

次に、 $\text{NH}_4\text{F}$  (フッ化アンモニウム) 水溶液などを用いて、犠牲酸化膜 13 を除去する。その後、0.5%~5% 程度の濃度の希フッ酸水溶液を用いて、シリコン基板 1 表面の洗浄を行う。洗浄後、直にシリコン基板 1 を反応炉 (図示せず) の中に入れ、真空引きすることによって反応炉内の酸素および水を十分に除去する。続いて、反応炉内を  $25^\circ\text{C}$ ~ $600^\circ\text{C}$  の範囲内の温度にした後に、反応炉内にフッ素を含むガスを導入する。この際、反応炉内におけるフッ素を含むガスの分圧が  $100\text{ Pa}$  以下であることが好ましい。

#### 【0036】

例えば、反応炉内の温度を  $300^\circ\text{C}$  に昇温した後に、反応炉内に HF (フッ化水素) ガスを導入する。この際、HF ガスの分圧が  $10\text{ Pa}$  程度になるようにする。この状態で 5 分間おくことによって、シリコン基板の表面に形成された自然酸化膜を除去することができる。

#### 【0037】

フッ素を含むガスとしては、HF ガスの他に、 $\text{ClF}_3$  ガス、 $\text{F}_2$  ガスまたは  $\text{NF}_3$  ガスなどを用いることができる。また、これらを組み合わせて用いてもよい。

#### 【0038】

特許第3210510号明細書には、自然酸化膜を無水HFガスで除去することが開示されている。しかしながら、この文献には、自然酸化膜の具体的な除去条件については記載されていない。フッ素を含むガス中において、素子領域にあるシリコン表面の酸素を除去しようとする場合、 $\text{SiO}_2$ などで形成された素子分離膜も同時にエッチングされる。したがって、これにより発生した酸素が、シリコン表面に再付着する。このため、シリコン表面の酸素の除去は、特定の条件の下で行う必要がある。

#### 【0039】

本発明者は、シリコン基板上に100nmの膜厚を有するシリコン酸化膜を形成した後、希フッ酸処理によって $400\mu\text{m} \times 400\mu\text{m}$ の大きさのコンタクトホールをシリコン酸化膜に形成した。続いて、特開平5-214339号公報および特開平11-97434号公報に記載の条件で、HFガスを用いて1分間処理した。これにより、シリコン酸化膜の膜厚は減少した。しかしながら、開口部ではシリコン酸化膜の膜厚は増加し、最も薄いところでも2nmの膜厚を有していた。また、この開口部の表面形状をAFM (Atomic Force Microscope、原子間力顕微鏡)を用いて観察したところ、最も平滑なサンプルでも平均して5nm以上の表面粗さを有していた。希フッ酸処理直後のサンプルでは、平均して0.4nm程度の表面粗さであったことから、HFガス処理によって表面荒れが激しくなっていることが判明した。これは、シリコン基板の表面において、再酸化とエッチングが同時または交互に起こっていることによると考えられる。本発明では、上述したように、フッ素を含むガスの分圧を100Pa以下とし、処理温度を $25^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲内とすることによって、このような問題を解決することができる。

#### 【0040】

次に、反応炉内から余剰のフッ素を含むガスや反応により生成したガスを排気し、代わって反応炉内に酸素を導入することによって、シリコン基板1の表面にシリコン酸化膜8を形成する(図2(d))。本実施の形態においては、シリコン基板1の表面の自然酸化膜除去からシリコン酸化膜8形成までの間、シリコン基板1を大気に曝さないようにする。大気に曝さないことによって、ゴミなどの

異物や水などがシリコン基板 1 に付着するのを防ぐことができる。具体的には、自然酸化膜を除去した後、反応炉内の減圧を維持した状態でシリコン酸化膜の形成を行う。

#### 【0041】

シリコン酸化膜は、シリコンの酸化反応を  $650^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$  の範囲内の温度で行うことによって緻密な膜とすることができる。この際、昇温速度を  $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$  以上とすることが好ましい。昇温速度が速いほどシリコン酸化膜の膜厚は小さくなる。また、導入する酸素の分圧は、 $0.1\text{ Pa} \sim 500\text{ Pa}$  の範囲内であることが好ましい。これにより、表面が平滑でサブオキシドの含有量が  $50\%$  以下であるシリコン酸化膜を形成することができる。この場合のシリコン酸化膜は、シリコン表面に形成された 1 原子層または 2 原子層の膜である。

#### 【0042】

次に、 $650^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$  の範囲の温度に維持した状態で、反応炉内に酸素ガス、水蒸気、亜酸化窒素ガスまたは一酸化窒素ガスなどを導入する。導入したガスの分圧を  $0.1\text{ Pa} \sim 500\text{ Pa}$  の範囲内とし、この状態で 1 分間～30 分間おくことによって、 $1\text{ nm}$  以下の膜厚を有するシリコン酸化膜を形成することができる。尚、導入した酸化性ガスの分圧が低いほど、また、酸化処理温度が低いほど、シリコン酸化膜の膜厚は小さくなる。

#### 【0043】

酸化性ガスを用いた加熱処理によって、シリコン酸化膜は、 $\text{Si}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}$  および  $\text{Si}_2\text{O}_3$  の結合状態から  $\text{SiO}_2$  の結合状態へと変化する。したがって、シリコン酸化膜中に含まれるサブオキシドの含有量を減少させることができる。例えば、 $0.5\text{ nm} \sim 1\text{ nm}$  程度の膜厚を有するシリコン酸化膜では、サブオキシドの含有量は  $20\%$  以下となる。また、 $0.5\text{ nm}$  以下の膜厚を有するシリコン酸化膜では、サブオキシドの含有量は  $20\% \sim 30\%$  程度となる。

#### 【0044】

例えば、反応炉内から  $\text{HF}$  ガスを除去した後、反応炉内に酸素ガスを導入する。この際、酸素ガスの分圧が反応炉内で  $10\text{ Pa}$  程度になるようにする。次に、昇温速度  $250^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で  $650^{\circ}\text{C}$  程度まで昇温する。昇温後、酸素の供給を停止



し、代わって0.1 Pa程度の分圧の水蒸気を反応炉内に導入する。この状態で5分間おくことによって、膜厚0.5 nm程度のシリコン酸化膜を形成することができる。表1に、このシリコン酸化膜中のサブオキサイド含有量を、他の方法によって形成したシリコン酸化膜と比較した例を示す。尚、測定は、X線光電子分光分析装置(X-ray Photoelectron Spectroscopy)を用いて行った。

## 【0045】

【表1】

サンプル	サブオキサイド含有量 (%)	SiO <sub>2</sub> 含有量 (%)
実施の形態1	24	76
比較例1	63	37
比較例2	52	48
比較例3	55	45

## 【0046】

表1において、比較例1は、希フッ酸水溶液を用いてシリコン基板表面の洗浄を行った状態のサンプルである。また、比較例2は、希フッ酸水溶液による洗浄後、650℃で5分間の水蒸気酸化を行ったサンプルである。さらに、比較例3は、希フッ酸水溶液による洗浄後、乾燥した酸素ガスを用いて650℃で10分間酸化したサンプルである。

## 【0047】

また、表1において、サブオキサイドの含有量とは、Si<sub>2</sub>O、SiOおよびSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有量をいう。

## 【0048】

比較例1では、サブオキサイド含有量が63%と大きいことから、シリコン基板の表面に吸着した酸素は未だ完全なSiO<sub>2</sub>構造を形成していないと考えられる。比較例2および比較例3では、比較例1よりもやや小さいサブオキサイド含

有量を示すことから、シリコン基板の表面に吸着した酸素の一部が $\text{SiO}_2$ 構造を形成していると考えられる。一方、本実施の形態によれば、サブオキサイド含有量は24%となって、比較例1～3に対して大きく減少した値を示す。これは、希フッ酸水溶液による洗浄後にフッ素を含むガスによって自然酸化膜の除去を行ったことによるものと考えられる。

#### 【0049】

次に、シリコン酸化膜8の上に、高誘電率絶縁膜としてハフニウム珪酸化膜9を形成して、図2(d)に示す構造とする。

#### 【0050】

本実施の形態における高誘電率絶縁膜の形成は、酸素ガス、オゾンガス、酸素ラジカルおよび水蒸気などの酸化性ガスを用いることなしに行う。具体的には、酸素を含む原料を用いたCVD法によって行う。ここで、高誘電率絶縁膜が金属酸化膜である場合には、酸素を含む金属錯体などが原料として使用される。また、高誘電率絶縁膜が金属珪酸化膜である場合には、金属またはシリコンの原料の内の少なくとも一方が酸素を含む原料であればよい。

#### 【0051】

例えば、シリコン酸化膜を形成した後、さらに反応炉内を真空引きすることによって反応炉内の水分を除去する。次に、反応炉内の温度を250℃程度まで降温した後、テトラートブトキシハフニウムと $\text{Si}_2\text{H}_6$ の混合ガスを反応炉内に導入する。これによって、膜厚2nm程度のハフニウム珪酸化膜を形成することができる。

#### 【0052】

尚、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ の代わりに、 $\text{SiH}_4$ 、テトラエチルオルソシリケート（別名テトラエトキシシラン）、テトラキスジエチルアミノシラン、テトラキスジメチルアミノシラン、テトラキスメチルエチルアミノシラン、トリスジエチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシランまたはトリスメチルエチルアミノシランなどを用いてもよい。

#### 【0053】

また、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ の代わりに、テトラエトキシシランまたはメチルトリメトキ

シシランなどの酸素を含むものをシリコンの原料として用いてもよい。この場合、ハフニウムの原料としては、テトラ-*t*-ブトキシハフニウムなどの酸素を含むものを用いてもよいし、テトラキスジエチルアミノハフニウムまたはテトラキスジメチルアミノハフニウムなどの酸素を含まないものを用いてもよい。

#### 【0054】

また、ハフニウム酸化膜を高誘電率絶縁膜とする場合には、テトラ-*t*-ブトキシハフニウムまたはテトラキス-2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナートハフニウム（別名テトラキスジピバロイルメタナートハフニウム）などの酸素を含む原料を用いる。

#### 【0055】

また、ハフニウム珪酸化膜やハフニウム酸化膜に代えて、ジルコニウム、ランタン若しくはイットリウムの珪酸化膜またはジルコニウム、ランタン、イットリウム若しくはアルミニウムの酸化膜を高誘電率絶縁膜として使用する場合には、上記のハフニウム原料と同じ配位子を有するものを用いることができる。

#### 【0056】

尚、高誘電率絶縁膜の形成は、下地であるシリコン酸化膜を成膜した反応炉と同一の反応炉内において、大気に暴露することなく行うことが好ましい。但し、数時間以内であれば、シリコン酸化膜形成後に大気に暴露しても問題はない。

#### 【0057】

本実施の形態では、雰囲気中に酸化性のガスが存在しない状態で高誘電率絶縁膜の形成を行うので、シリコン酸化膜の膜厚増加を抑制することができる。

#### 【0058】

高誘電率絶縁膜を形成した後は、酸化性ガスの雰囲気下で加熱処理を行う。酸化性ガスは、例えば酸素ガスとすることができる。また、酸素ガスはオゾンまたは酸素ラジカルを含んでいてもよい。また、加熱処理は100℃～400℃の範囲の温度で行うことが好ましい。これにより、酸化性ガスが存在しない条件で成膜することによって高誘電率絶縁膜中に生じた酸素欠損部に酸素を補充して、リーク電流特性に優れた絶縁膜とすることができる。

#### 【0059】

例えば、酸素ガスまたはオゾンを含む酸素ガスの雰囲気下において、250℃で2分間の加熱処理を行う。これにより、ハフニウム珪酸化膜に生じた酸素欠損部に酸素を補充することができる。

#### 【0060】

次に、ハフニウム珪酸化膜9の上に、ゲート電極となる多結晶シリコン膜15を形成する。多結晶シリコン膜15の形成は、例えばCVD法によって行うことができる。尚、多結晶シリコン膜15の代わりにアモルファスシリコン膜を用いてもよい。その後、フォトリソグラフィ法によってレジストパターン16を形成する。

#### 【0061】

次に、図2(e)に示すように、レジストパターン16をマスクとして多結晶シリコン膜15中にB(ホウ素)をイオン注入する。不要となったレジストパターン16を除去した後、同様の方法によってP型拡散層である多結晶シリコン膜15にP(リン)をイオン注入する。その後、加熱処理を行うことによって多結晶シリコン膜(ドープトシリコン膜)15の抵抗を下げる。

#### 【0062】

次に、図2(f)に示すように、フォトリソグラフィ法によってレジストパターン17を形成し、レジストパターン17をマスクとして多結晶シリコン膜15をエッチングする。これにより、ゲート電極10を形成することができる。

#### 【0063】

不要となったレジストパターン17を除去した後、図3(a)に示すように、新たにフォトリソグラフィ法によってレジストパターン18を形成する。そして、ゲート電極10およびレジストパターン18をマスクとして、シリコン基板1内のN型拡散層2にB(ホウ素)をイオン注入する。同様の方法によって、P型拡散層3にもP(リン)をイオン注入した後、加熱処理による活性化を行う。これにより、図3(b)に示すように、P型エクステンション領域7およびN型エクステンション領域19を形成することができる。

#### 【0064】

次に、図3(c)に示すように、CVD法などによって全面にシリコン酸化膜

11、シリコン窒化膜12を順に形成する。その後、反応性イオンエッチングを行い、ゲート電極10の側壁部を残してシリコン酸化膜11およびシリコン窒化膜12を除去することにより図3(d)の構造とする。

#### 【0065】

次に、図3(e)に示すように、フォトリソグラフィ法によってレジストパターン20を形成し、レジストパターン20並びに側壁としてのシリコン酸化膜11およびシリコン窒化膜12の形成されたゲート電極10をマスクとして、シリコン基板1内のN型拡散層2にB（ホウ素）をイオン注入する。不要となったレジストパターン20を除去した後、同様の方法によって、P型拡散層3にP（リン）をイオン注入する。続いて、加熱処理による活性化を行うことによって、P型ソース・ドレイン拡散層5およびN型ソース・ドレイン拡散層6を形成することができる（図3(f)）。その後、公知の方法によって、層間絶縁膜、コンタクトおよび配線などの形成が行われることによって半導体装置を製造することができる。

#### 【0066】

本実施の形態によれば、フッ素を含むガスを用いてシリコン基板上の自然酸化膜を除去した後にシリコン酸化膜を形成することによって、シリコン酸化膜中のサブオキサイド含有量を30%以下とすることができる。

#### 【0067】

また、本実施の形態によれば、酸化性ガスを用いることなしに金属酸化膜または金属珪酸化膜を形成することによって、下地のシリコン酸化膜の膜厚増加を抑えることができる。

#### 【0068】

さらに、本実施の形態によれば、金属酸化膜または金属珪酸化膜を形成した後に酸化性ガス雰囲気下で加熱処理を行うことによって、金属酸化膜または金属珪酸化膜中に発生した酸素欠陥部に酸素を補充することができる。

#### 【0069】

実施の形態2.

本実施の形態においては、第1の絶縁膜としてシリコン酸窒化膜を用いること

を特徴とする。

#### 【0070】

図4は、本実施の形態にかかる半導体装置の断面図の一例である。

#### 【0071】

図4に示すように、シリコン基板1には、N型拡散層2、P型拡散層3、素子分離領域4、P型ソース・ドレイン拡散層5、N型ソース・ドレイン拡散層6、P型エクステンション領域7が形成されている。また、P型ソース・ドレイン拡散層5およびN型ソース・ドレイン拡散層6の上には、ニッケルシリサイド層21が形成されている。尚、ニッケルシリサイド層21の代わりに、コバルトシリサイド層またはチタンシリサイド層などの他の金属シリサイド層が形成されていてもよい。

#### 【0072】

一方、シリコン基板1上には、第1の絶縁膜としてのシリコン酸窒化膜22が形成されている。また、シリコン酸窒化膜22の上には、第2の絶縁膜としてのハフニウム珪酸化膜23が形成されている。ここで、本発明においては、第1の絶縁膜と第2の絶縁膜とでゲート絶縁膜を構成している。

#### 【0073】

ハフニウム珪酸化膜23の上には、ゲート電極10が形成されている。ゲート電極10は多結晶ポリシリコン膜からなり、ゲート電極10の側壁には、シリコン酸化膜11およびシリコン窒化膜12が形成されている。また、ゲート電極10の上部にはニッケルシリサイド層21が形成されている。尚、ニッケルシリサイド層21の代わりに、コバルトシリサイド層またはチタンシリサイド層などの他の金属シリサイド層が形成されていてもよい。

#### 【0074】

本実施の形態においては、シリコン酸窒化膜22の膜厚を1nm以下とし、シリコン酸窒化膜22中のサブオキシドの含有量を30%以下とする。また、ハフニウム珪酸化膜23として窒素を含むものを用いる。窒素を含むハフニウム珪酸化膜の代わりに、窒素を含むジルコニウム珪酸化膜、窒素を含むランタン珪酸化膜または窒素を含むイットリウム珪酸化膜を用いてもよい。また、ハフニウム

、ジルコニウム、ランタンおよびイットリウムよりなる群から選ばれる 2 以上の金属の珪酸化膜に窒素が含有したものであってもよい。さらに、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 の金属の酸化膜に窒素が含有したものであってもよい。

#### 【0075】

尚、本実施の形態において用いられる第 2 の絶縁膜としての高誘電率絶縁膜は、窒素を含む金属珪酸化膜および窒素を含む金属酸化膜に限定されるものではない。実施の形態 1 と同様に、窒素を含まない金属珪酸化膜または窒素を含まない金属酸化膜であってもよい。

#### 【0076】

例えば、シリコン酸窒化膜 22 の膜厚を 0.8 nm、サブオキサイド含有量を 25% 以下とし、窒素を含むハフニウム珪酸化膜 23 の膜厚を 2.0 nm とすると、EOT は 1.2 nm となる。

#### 【0077】

本実施の形態による半導体装置の製造方法について、図 4 および図 5 を用いて以下に説明する。

#### 【0078】

まず、実施の形態 1 で説明した図 2 (a) ~ 図 2 (c) と同様にして、シリコン基板 1 の所定領域にシリコン酸化膜を埋め込み、STI 構造の素子分離領域 4 および犠牲酸化膜 13 を形成した後、イオン注入によって N 型拡散層 2 および P 型拡散層 3 を形成する。

#### 【0079】

次に、 $\text{NH}_4\text{F}$  (フッ化アンモニウム) 水溶液などを用いて、犠牲酸化膜 13 を除去する。その後、0.5% ~ 5% 程度の濃度の希フッ酸水溶液を用いて、シリコン基板 1 表面の洗浄を行う。洗浄後、直にシリコン基板 1 を反応炉 (図示せず) の中に入れ、真空引きすることによって反応炉内の酸素および水を十分に除去する。続いて、反応炉内の温度を 25℃ ~ 600℃ の範囲内の程度にした後に、反応炉内にフッ素を含むガスを導入する。この際、反応炉内におけるフッ素を含むガスの分圧が 100 Pa 以下であることが好ましい。

## 【0080】

例えば、反応炉内の温度を300℃に昇温した後に、反応炉内にHF（フッ化水素）ガスを導入する。この際、HFガスの分圧が10Pa程度になるようにする。この状態で5分間おくことによって、シリコン基板の表面に形成された自然酸化膜を除去することができる。

## 【0081】

フッ素を含むガスとしては、HFガスの他に、 $\text{ClF}_3$ ガス、 $\text{F}_2$ ガスまたは $\text{NF}_3$ ガスなどを用いることができる。また、これらを組み合わせて用いてもよい。

## 【0082】

次に、反応炉内から余剰のフッ素を含むガスや反応によって生成したガスを排気した後、シリコン基板1の表面にシリコン酸窒化膜22を形成する。本実施の形態においては、シリコン基板表面の自然酸化膜除去からシリコン酸窒化膜形成までの間、シリコン基板を大気に曝さないようにする。大気に曝さないことによって、ゴミなどの異物や水などがシリコン基板に付着するのを防ぐことができる。具体的には、自然酸化膜を除去した後、反応炉内の減圧を維持した状態でシリコン酸窒化膜の形成を行う。

## 【0083】

シリコン酸窒化膜は、まず、シリコン酸化膜を形成し、次いでこれを窒化することによって形成することができる。具体的には、実施の形態1と同様にして形成したシリコン酸化膜を $\text{NH}_3$ （アンモニア）雰囲気中で加熱処理することによって窒化する。例えば、 $\text{NH}_3$ の分圧を1Pa～10,000Paとし、600℃～900℃の範囲の温度で1分間～10分間加熱処理する。

## 【0084】

シリコン酸窒化膜の膜厚は、先に形成するシリコン酸化膜の膜厚に依存する。したがって、例えば、膜厚の小さいシリコン酸窒化膜を形成する場合には、膜厚の小さいシリコン酸化膜を形成しておくことが必要となる。

## 【0085】

例えば、反応炉内からHFガスを除去した後、反応炉内に酸素ガスを導入する



。この際、酸素ガスの分圧が反応炉内で10 Pa程度になるようにする。次に、昇温速度250℃/分で650℃程度まで昇温する。昇温後、酸素の供給を停止し、代わって0.1 Pa程度の分圧の水蒸気を反応炉内に導入する。この状態で3分間おくことによって、膜厚0.4 nm程度のシリコン酸化膜を形成することができる。次に、反応炉内をさらに真空引きして水分などを除去した後、反応炉内にNH<sub>3</sub>ガスを導入する。温度を650℃に維持し、NH<sub>3</sub>ガスの分圧を100 Paとした状態で5分間おく。これにより、0.8 nm程度の膜厚のシリコン酸化膜を形成することができる。

#### 【0086】

次に、シリコン酸窒化膜22の上に、第2の絶縁膜として窒素を含むハフニウム珪酸化膜23を形成する。

#### 【0087】

本実施の形態における第2の絶縁膜としての高誘電率絶縁膜の形成は、実施の形態1と同様に、酸素ガス、オゾンガス、酸素ラジカルおよび水蒸気などの酸化性ガスを用いることなしに行う。具体的には、酸素を含む原料を用いたCVD法によって行う。ここで、高誘電率絶縁膜が金属酸化膜である場合には、酸素を含む金属錯体などが原料として使用される。また、高誘電率絶縁膜が金属珪酸化膜である場合には、金属またはシリコンの原料の内の少なくとも一方が酸素を含む原料であればよい。

#### 【0088】

例えば、シリコン酸窒化膜を形成した後、反応炉内の温度を250℃程度まで下げる。続いて、テトラエトキシハフニウム、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>およびNH<sub>3</sub>の混合ガスを反応炉内に導入する。これによって、膜厚2 nm程度の窒素を含むハフニウム珪酸化膜を形成することができる。

#### 【0089】

尚、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の代わりに、SiH<sub>4</sub>、テトラエチルオルソシリケート（別名テトラエトキシシラン）、テトラキスジエチルアミノシラン、テトラキスジメチルアミノシラン、テトラキスメチルエチルアミノシラン、トリスジエチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシランまたはトリスメチルエチルアミノシランな

どを用いてもよい。

#### 【0090】

また、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ の代わりに、テトラエトキシシランまたはメチルトリメトキシシランなどの酸素を含むものをシリコンの原料として用いてもよい。この場合、ハフニウムの原料としては、テトラ-*t*-ブトキシハフニウムなどの酸素を含むものを用いてもよいし、テトラキスジエチルアミノハフニウムまたはテトラキスジメチルアミノハフニウムなどの酸素を含まないものを用いてもよい。

#### 【0091】

また、ハフニウム酸化膜を高誘電率絶縁膜とする場合には、テトラ-*t*-ブトキシハフニウムまたはテトラキス-2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナートハフニウム（別名テトラキスジピバロイルメタナートハフニウム）などの酸素を含む原料を用いる。

#### 【0092】

また、ハフニウム珪酸化膜やハフニウム酸化膜に代えて、ジルコニウム、ランタン若しくはイットリウム珪酸化膜またはジルコニウム、ランタン、イットリウム若しくはアルミニウムの酸化膜を高誘電率絶縁膜として使用する場合には、上記のハフニウム原料と同じ配位子を有するものを用いることができる。

#### 【0093】

本実施の形態では、雰囲気中に酸化性のガスが存在しない状態で高誘電率絶縁膜の形成を行うので、シリコン酸化膜の膜厚増加を抑制することができる。

#### 【0094】

高誘電率絶縁膜を形成した後は、実施の形態1と同様に、酸素ガスまたは酸素ラジカル若しくはオゾンを含む酸素ガスの雰囲気下で加熱処理を行う。これにより、高誘電率絶縁膜中に発生した酸素欠損部に酸素を補充することができる。例えば、酸素ガスまたはオゾンを含む酸素ガスの雰囲気下において、250℃で2分間の加熱処理を行うことによって、ハフニウム珪酸化膜に生じた酸素欠損部に酸素を補充することができる。

#### 【0095】

尚、ハフニウム珪酸化膜の表面付近での窒素濃度を高めたい場合には、上記の

加熱処理の後、さらに $\text{NH}_3$ 雰囲気中で加熱処理を行う。例えば、加熱炉内の雰囲気 $\text{NH}_3$ ガス雰囲気とし、 $250^\circ\text{C}$ から $850^\circ\text{C}$ まで昇温速度 $250^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した後、所定の時間加熱処理を行う。

#### 【0096】

また、本実施の形態においては、シリコン基板上にシリコン酸化膜、ハフニウム珪酸化膜を順に形成した後、窒化処理を行うことによってシリコン酸化膜をシリコン酸窒化膜に変えてもよい。例えば、前述した方法に従って、シリコン基板上にシリコン酸化膜を形成する。次に、シリコン酸化膜の上にハフニウム珪酸化膜を形成する。その後、酸化性ガス雰囲気中で加熱処理を行うことによって、ハフニウム珪酸化膜中に生じた酸素欠損部に酸素を補充する。続いて、分圧 $1,000\text{ Pa}$ の $\text{NH}_3$ 雰囲気中において、 $850^\circ\text{C}$ の温度で加熱処理することによって、シリコン酸化膜をシリコン酸窒化膜に変えることができる。尚、シリコン酸化膜を窒化する際にシリコン酸化膜から放出された酸素によっても、ハフニウム珪酸化膜中の酸素欠損部に酸素を補充することが可能である。

#### 【0097】

次に、実施の形態1で説明した図2(e)～図2(f)と同様にして、ゲート電極10を形成する。まず、ハフニウム珪酸化膜23の上に、ゲート電極となる多結晶シリコン膜を形成する。多結晶シリコン膜の代わりにアモルファスシリコン膜を用いてもよい。その後、多結晶シリコン膜中にイオン注入を行った後、多結晶シリコン膜をエッチングしてゲート電極10を形成する。

#### 【0098】

次に、ゲート電極10をマスクとしたエッチングによって、P型ソース・ドレイン拡散層5およびN型ソース・ドレイン拡散層6の上のシリコン酸窒化膜22およびハフニウム珪酸化膜23を除去する(図5)。その後、実施の形態1と同様にして、ゲート電極10の側壁にシリコン酸化膜11およびシリコン窒化膜12を形成する。

#### 【0099】

次に、ニッケル膜(図示せず)、窒化チタン膜(図示せず)を順に成膜し、加熱処理することによってニッケルとシリコンを反応させてニッケルシリサイドを

形成する。続いて、窒化チタン膜および未反応のニッケル膜をエッチングによって除去することにより、ゲート電極 10、P 型ソース・ドレイン拡散層 5 および N 型ソース・ドレイン拡散層 6 の上に選択的にニッケルシリサイド層 21 を形成することができる。

### 【0100】

ニッケルシリサイド層 21 を形成した後は、実施の形態 1 で説明した図 3 (a) ~ 図 3 (f) と同様にして、P 型エクステンション領域 7 および N 型エクステンション領域 19 を形成した後、P 型ソース・ドレイン拡散層 5 および N 型ソース・ドレイン拡散層 6 を形成する。その後、公知の方法によって、層間絶縁膜、コンタクトおよび配線などの形成を行うことにより半導体装置を製造することができる。

### 【0101】

表 2 は、実施の形態 1 と実施の形態 2 について、シリコン基板と第 1 の絶縁膜との界面準位密度を比較した結果の一例である。表 2 において、サブオキサイド含有量とは、シリコン酸化膜またはシリコン酸窒化膜の中に含まれるサブオキサイドの量をいう。

### 【0102】

【表 2】

第 1 の絶縁膜	界面準位密度 ( $\text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ )	
	サブオキサイド含有量 30%	サブオキサイド含有量 50%
シリコン酸化膜 (実施の形態 1)	$1.8 \times 10^{10}$	$7 \times 10^{10}$
シリコン酸窒化膜 (実施の形態 2)	$1.8 \times 10^{10}$	$2 \times 10^{11}$

### 【0103】

デバイス特性の観点からは、一般に、界面準位密度は低い方が好ましい。具体的には、界面準位密度が  $2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ eV}^{-1}$  以下の値であれば、デバイス特性に与える影響は小さいと考えられる。一方、表 2 より、界面準位密度と、第 1 の絶縁膜中に含まれるサブオキシドの含有量との間には相関関係があることがわかる。したがって、表 2 によれば、シリコン酸化膜およびシリコン酸窒化膜のいずれを用いた場合であっても、サブオキシドの含有量を 30% 以下とすることがデバイス特性の点から好ましいといえる。

#### 【0104】

本実施の形態によれば、フッ素を含むガスを用いてシリコン基板上の自然酸化膜を除去した後にシリコン酸窒化膜を形成することによって、シリコン酸窒化膜中のサブオキシド含有量を 30% 以下とすることができる。

#### 【0105】

また、本実施の形態によれば、酸化性ガスを用いることなしに金属酸化膜または金属珪酸化膜を形成することによって、下地のシリコン酸窒化膜の膜厚増加を抑えることができる。

#### 【0106】

実施の形態 3.

図 6 は本実施の形態にかかる半導体装置の断面図の一例であり、実施の形態 2 で説明した図 4 と同様の構造を有している。但し、本実施の形態においては、第 1 の絶縁膜としてシリコン窒化膜を用いることを特徴とする。

#### 【0107】

図 6 に示すように、シリコン基板 1 には、N 型拡散層 2、P 型拡散層 3、素子分離領域 4、P 型ソース・ドレイン拡散層 5、N 型ソース・ドレイン拡散層 6、P 型エクステンション領域 7 が形成されている。また、P 型ソース・ドレイン拡散層 5 および N 型ソース・ドレイン拡散層 6 の上には、ニッケルシリサイド層 21 が形成されている。尚、ニッケルシリサイド層 21 の代わりに、コバルトシリサイド層またはチタンシリサイド層などの他の金属シリサイド層が形成されていてもよい。

#### 【0108】

一方、シリコン基板 1 上には、第 1 の絶縁膜としてのシリコン窒化膜 2 4 が形成されている。また、シリコン窒化膜 2 4 の上には、第 2 の絶縁膜としてのハフニウム珪酸化膜 2 5 が形成されている。ここで、本発明においては、第 1 の絶縁膜と第 2 の絶縁膜とでゲート絶縁膜を構成している。

#### 【0109】

ハフニウム珪酸化膜 2 5 の上には、ゲート電極 1 0 が形成されている。ゲート電極 1 0 は多結晶ポリシリコン膜からなり、ゲート電極 1 0 の側壁には、シリコン酸化膜 1 1 およびシリコン窒化膜 1 2 が形成されている。また、ゲート電極 1 0 の上部には、ニッケルシリサイド層 2 1 が形成されている。尚、ニッケルシリサイド層 2 1 の代わりに、コバルトシリサイド層またはチタンシリサイド層などの他の金属シリサイド層が形成されていてもよい。

#### 【0110】

本実施の形態においては、シリコン窒化膜 2 4 の膜厚を 1 nm 以下とし、シリコン窒化膜 2 4 中の酸素濃度を 0.1 atom% 未満とする。また、ハフニウム珪酸化膜 2 5 として窒素を含むものを用いる。窒素を含むハフニウム珪酸化膜の代わりに、窒素を含むジルコニウム珪酸化膜、窒素を含むランタン珪酸化膜または窒素を含むイットリウム珪酸化膜を用いてもよい。また、ハフニウム、ジルコニウム、ランタンおよびイットリウムよりなる群から選ばれる 2 以上の金属の珪酸化膜に窒素が含有したものであってもよい。さらに、ハフニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウムおよびアルミニウムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 の金属の酸化膜に窒素が含有したものであってもよい。

#### 【0111】

尚、本実施の形態において用いられる第 2 の絶縁膜は、窒素を含む金属珪酸化膜および窒素を含む金属酸化膜に限定されるものではない。実施の形態 1 と同様に、窒素を含まない金属珪酸化膜または窒素を含まない金属酸化膜であってもよい。

#### 【0112】

例えば、シリコン窒化膜 2 4 の膜厚を 0.9 nm、酸素濃度を 0.1 atom% 未満とし、窒素を含むハフニウム珪酸化膜 2 5 の膜厚を 2.0 nm とすると、

EOTは1.2nmとなる。

【0113】

本実施の形態による半導体装置の製造方法について、以下に説明する。

【0114】

まず、実施の形態1で説明した図2(a)～図2(c)と同様にして、シリコン基板1の所定領域にシリコン酸化膜を埋め込み、STI構造の素子分離領域4および犠牲酸化膜13を形成した後、イオン注入によってN型拡散層2およびP型拡散層3を形成する。

【0115】

次に、 $\text{NH}_4\text{F}$ （フッ化アンモニウム）水溶液などを用いて、犠牲酸化膜13を除去する。その後、0.5%～5%程度の濃度の希フッ酸水溶液を用いて、シリコン基板1表面の洗浄を行う。洗浄後、直にシリコン基板1を反応炉（図示せず）の中に入れ、真空引きすることによって反応炉内の酸素および水を十分に除去する。続いて、反応炉内の温度を25℃～600℃の範囲内の温度にした後に、反応炉内にフッ素を含むガスを導入する。この際、反応炉内におけるフッ素を含むガスの分圧が100Pa以下であることが好ましい。

【0116】

例えば、反応炉内の温度を300℃に昇温した後に、反応炉内にHF（フッ化水素）ガスを導入する。この際、HFガスの分圧が10Pa程度になるようにする。この状態で5分間おくことによって、シリコン基板の表面に形成された自然酸化膜を除去することができる。

【0117】

フッ素を含むガスとしては、HFガスの他に、 $\text{ClF}_3$ ガス、 $\text{F}_2$ ガスまたは $\text{NF}_3$ ガスなどを用いることができる。また、これらを組み合わせて用いてもよい。

【0118】

次に、反応炉内から余剰のフッ素を含むガスや反応によって生成したガスを排気した後、シリコン基板1の表面にシリコン窒化膜24を形成する。本実施の形態においては、シリコン基板表面の自然酸化膜除去からシリコン窒化膜形成まで

の間、シリコン基板を大気に曝さないようにする。大気に曝さないことによって、ゴミなどの異物や水などがシリコン基板に付着するのを防ぐことができる。具体的には、自然酸化膜を除去した後、反応炉内の減圧を維持した状態でシリコン窒化膜の形成を行う。

#### 【0119】

シリコン窒化膜の形成は次のようにして行うことができる。すなわち、分圧が  $1\text{ Pa} \sim 10,000\text{ Pa}$  の範囲内である  $\text{NH}_3$  ガス雰囲気中にシリコン基板を置き、 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上の昇温速度で  $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$  の範囲内の温度まで昇温した後、1分間～30分間の加熱処理を行う。この際、昇温後の  $\text{NH}_3$  ガスの分圧も  $1\text{ Pa} \sim 10,000\text{ Pa}$  の範囲内にあるようにする。これにより、シリコン基板上に、 $1\text{ nm}$ 以下の膜厚を有し、酸素濃度が  $0.1\text{ atom}\%$ 未満であるシリコン窒化膜を形成することができる。

#### 【0120】

従来法によれば、シリコン基板の表面に直接シリコン窒化膜を形成すると、キャリアを捕獲または放出する準位が発生するという問題があった。これは、シリコン基板とシリコン窒化膜との界面付近に酸素が存在することによるものである。本実施の形態によれば、シリコン基板の表面の酸素を除去した後にシリコン窒化膜の形成を行うので、シリコン基板とシリコン窒化膜との界面付近における酸素の量を減少させることができる。したがって、シリコン基板の表面およびシリコン窒化膜について、キャリアの捕獲または放出の起こる準位の発生を抑制することが可能となる。

#### 【0121】

特開 2002-324902 号公報には、水素原子とシリコン原子との化学結合を含まないシリコン窒化膜またはシリコン酸窒化膜を用いることによって、良好なデバイス特性を得ることが記載されている。一方、本実施の形態においては、水素原子とシリコン原子との化学結合を含むシリコン窒化膜が形成されるが、このことを原因とする特性の低下は認められなかった。

#### 【0122】

また、EOTが  $1.2\text{ nm}$ であり、B（ホウ素）のドーズ量が  $1 \times 10^{18}\text{ c}$



$m^{-3}$ であるNチャネルトランジスタにおいて、シリコン窒化膜中の酸素濃度が0.1%である場合に、 $1.0\text{ MV/cm}$ の絶縁破壊電圧におけるキャリアの移動度は $220\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。一方、シリコン窒化膜中の酸素濃度が0.5%である場合には、同じ条件下でキャリアの移動度は $60\text{ cm}^2/\text{Vs}$ であった。したがって、 $220\text{ cm}^2/\text{Vs}$ よりも大きな値の移動度を得るためには、シリコン窒化膜中の酸素濃度を0.1%よりも小さくすることが好ましい。

#### 【0123】

例えば、反応炉内からHFガスを除去した後、反応炉内に $\text{NH}_3$ ガスを導入する。この際、 $\text{NH}_3$ ガスの分圧が反応炉内で $1,000\text{ Pa}$ 程度になるようにする。次に、昇温速度 $250^\circ\text{C}/\text{分}$ で $750^\circ\text{C}$ 程度まで昇温した後、 $\text{NH}_3$ ガスの分圧を $100\text{ Pa}$ に下げ、この状態で7分間おくことによって、膜厚 $0.8\text{ nm}$ 程度のシリコン窒化膜を形成することができる。

#### 【0124】

次に、シリコン窒化膜24の上に、第2の絶縁膜として窒素を含むハフニウム珪酸化膜25を形成する。

#### 【0125】

本実施の形態における第2の絶縁膜としての高誘電率絶縁膜の形成は、実施の形態1と同様に、酸素ガス、オゾンガス、酸素ラジカルおよび水蒸気などの酸化性ガスを用いることなしに行う。具体的には、酸素を含む原料を用いたCVD法によって行う。ここで、高誘電率絶縁膜が金属酸化膜である場合には、酸素を含む金属錯体などが原料として使用される。また、高誘電率絶縁膜が金属珪酸化膜である場合には、金属またはシリコンの原料の内の少なくとも一方が酸素を含む原料であればよい。

#### 【0126】

例えば、シリコン窒化膜を形成した後、反応炉内の温度を $250^\circ\text{C}$ 程度まで下げる。続いて、テトラーtertブトキシハフニウム、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ および $\text{NH}_3$ の混合ガスを反応炉内に導入する。これによって、膜厚 $2\text{ nm}$ 程度の窒素を含むハフニウム珪酸化膜を形成することができる。

#### 【0127】

尚、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ の代わりに、 $\text{SiH}_4$ 、テトラエチルオルソシリケート（別名テトラエトキシシラン）、テトラキスジエチルアミノシラン、テトラキスジメチルアミノシラン、テトラキスメチルエチルアミノシラン、トリスジエチルアミノシラン、トリスジメチルアミノシランまたはトリスメチルエチルアミノシランなどを用いてもよい。

#### 【0128】

また、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ の代わりに、テトラエトキシシランまたはメチルトリメトキシシランなどの酸素を含むものをシリコンの原料として用いてもよい。この場合、ハフニウムの原料としては、テトラ-*t*-ブトキシハフニウムなどの酸素を含むものを用いてもよいし、テトラキスジエチルアミノハフニウムまたはテトラキスジメチルアミノハフニウムなどの酸素を含まないものを用いてもよい。

#### 【0129】

また、ハフニウム酸化膜を高誘電率絶縁膜とする場合には、テトラ-*t*-ブトキシハフニウムまたはテトラキス-2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナートハフニウム（別名テトラキスジピバロイルメタナートハフニウム）などの酸素を含む原料を用いる。

#### 【0130】

また、ハフニウム珪酸化膜やハフニウム酸化膜に代えて、ジルコニウム、ランタン若しくはイットリウムの珪酸化膜またはジルコニウム、ランタン、イットリウム若しくはアルミニウムの酸化膜を高誘電率絶縁膜として使用する場合には、上記のハフニウム原料と同じ配位子を有するものを用いることができる。

#### 【0131】

本実施の形態では、雰囲気中に酸化性のガスが存在しない状態で高誘電率絶縁膜の形成を行うので、シリコン窒化膜の酸化による膜厚増加を抑制することができる。

#### 【0132】

高誘電率絶縁膜を形成した後は、実施の形態1と同様に、酸素ガスまたは酸素ラジカル若しくはオゾンを含む酸素ガスの雰囲気下で加熱処理を行う。これにより、高誘電率絶縁膜中に発生した酸素欠損部に酸素を補充することができる。例

例えば、酸素ガスまたはオゾンを含む酸素ガスの雰囲気下において、250℃で2分間の加熱処理を行うことによって、ハフニウム珪酸化膜に生じた酸素欠損部に酸素を補充することができる。

#### 【0133】

次に、実施の形態1で説明した図2(e)～図2(f)と同様にして、ハフニウム珪酸化膜25の上に、ゲート電極となる多結晶シリコン膜を形成する。多結晶シリコン膜の代わりにアモルファスシリコン膜を用いてもよい。その後、多結晶シリコン膜中にイオン注入を行った後、多結晶シリコン膜をエッチングしてゲート電極10を形成する。

#### 【0134】

次に、実施の形態2で説明した図5に示すようにして、ゲート電極10、P型ソース・ドレイン拡散層5およびN型ソース・ドレイン拡散層6の上に選択的にニッケルシリサイド層21を形成する。

#### 【0135】

ニッケルシリサイド層21を形成した後は、実施の形態1で説明した図3(a)～図3(f)と同様にして、P型エクステンション領域7およびN型エクステンション領域19を形成した後、P型ソース・ドレイン拡散層5およびN型ソース・ドレイン拡散層6を形成する。その後、公知の方法によって、層間絶縁膜、コンタクトおよび配線などの形成を行うことによって半導体装置を製造することができる。

#### 【0136】

本実施の形態によれば、フッ素を含むガスを用いてシリコン基板上の自然酸化膜を除去した後に、シリコン基板上に、膜厚が1nm以下で酸素濃度が0.1atm%未満であるシリコン窒化膜を形成することによって、シリコン基板の表面およびシリコン窒化膜について、キャリアの捕獲または放出の起こる準位の発生を抑制することが可能となる。

#### 【0137】

次に、本発明の半導体装置の製造方法を実施する上で好適な反応炉について述べる。

## 【0138】

実施の形態1～3で使用される反応炉としては、例えば、反応炉の本体が石英で構成されており、本体の外部から加熱できる機構を備えているものであることが好ましい。また、反応などに使用されるガスは、流量制御機構を介して本体に導入されることが好ましい。さらに、本体内部の圧力を制御して排気可能な機構を備えていることが好ましい。このような反応炉を用いることによって、シリコン基板表面の酸素除去から高誘電率絶縁膜の形成工程、さらにはその後の加熱処理工程までの間、シリコン基板を大気に曝す必要がない。したがって、シリコン基板へのゴミなどの異物の付着や水分などの吸着を防ぐことができる。

## 【0139】

尚、上記の反応炉を用いて、本発明による半導体装置の製造方法を実施した場合、反応炉本体の内壁には、金属酸化膜または金属珪酸化膜を構成する金属などが付着する。この状態で、再び本発明による半導体装置の製造方法を実施すると、付着した金属が不純物となってシリコン基板に付着し、シリコン基板とゲート絶縁膜との界面にこの不純物に起因した準位を形成するために、デバイス特性の低下を招く。そこで、例えば、図7に示す運用シーケンスにしたがって、反応炉のクリーニングを行う必要がある。

## 【0140】

図7は、上記の反応炉を実施の形態2で説明した工程に適用した場合の一例である。ウェハをロードし、シリコン基板表面の酸素除去を行った後、第1の絶縁膜、第2の絶縁膜を順に形成する。次に、酸化性ガス雰囲気下で加熱処理を行った後、 $\text{NH}_3$  ガス雰囲気下で加熱処理を行うことによって、第2の絶縁膜表面での窒素濃度を高める。その後、ウェハをアンロードし、反応炉内のクリーニングを行う。

## 【0141】

クリーニングは、例えば、反応炉の本体内部にフッ素を含むガスを導入することによって行うことができる。この場合、成膜される金属酸化膜または金属珪酸化膜の膜厚は数nmと非常に薄いものであることから、実施の形態1～3で述べたシリコン基板表面の酸素除去工程と同様の温度および圧力でクリーニングする

ことができる。但し、内部に付着した金属酸化膜または金属珪酸化膜が除去されれば十分であるので、厳密にこの酸素除去工程と同じ条件とする必要はない。尚、クリーニングに要する時間は、成膜された膜の種類および膜厚に応じて適宜設定することが好ましい。

#### 【0142】

クリーニングを終えた後は、再びウェハをロードして上記の工程を繰り返す。

#### 【0143】

以上、本発明の実施の形態について述べたが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変形することが可能である。例えば、埋め込み型のゲート電極を有するMIS型トランジスタにも本発明を適用することができる。この場合、ゲート電極としては、実施の形態1～3で説明した不純物ドープトシリコンを用いることができる。また、タングステン膜、チタン膜、ルテニウム膜、タンタル膜若しくはハフニウム膜などの金属膜またはこれらの窒化膜などをゲート電極として用いることもできる。

#### 【0144】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、下地のシリコン酸化膜の膜厚増加を抑え、優れたデバイス特性を有する半導体装置を得ることができる。

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施の形態1における半導体装置の断面図である。

【図2】 (a)～(f)は、実施の形態1による半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【図3】 (a)～(f)は、実施の形態1による半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【図4】 実施の形態2における半導体装置の断面図である。

【図5】 実施の形態2による半導体装置の製造工程を示す断面図である。

【図6】 実施の形態3における半導体装置の断面図である。

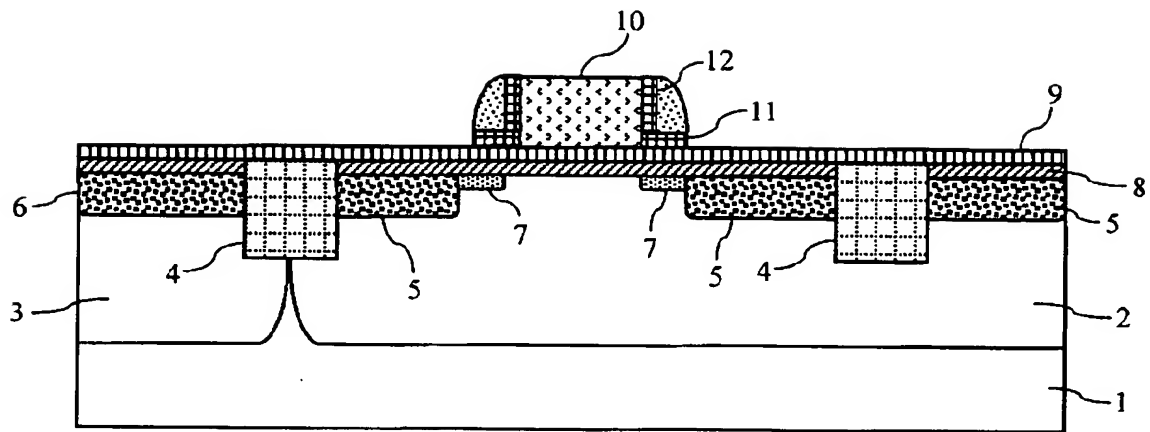
【図7】 本発明が適用される反応炉の運用シーケンスの一例である。

##### 【符号の説明】

1 シリコン基板、 2 N型拡散層、 3 P型拡散層、 4 素子分離領域、 5 P型ソース・ドレイン領域、 6 N型ソース・ドレイン領域、 7 P型エクステンション領域、 8 シリコン酸化膜、 9 ハフニウム珪酸化膜、 10 ゲート電極、 11 シリコン酸化膜、 12 シリコン窒化膜、 14, 16, 17, 18, 20 レジストパターン、 21 ニッケルシリサイド層、 22 シリコン酸窒化膜、 23, 25 窒素を含むハフニウム珪酸化膜、 24 シリコン窒化膜。

【書類名】 図面

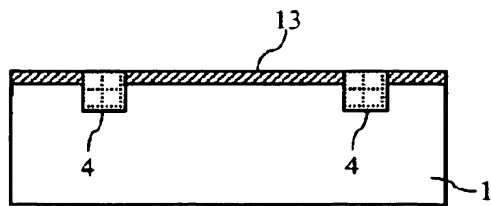
【図 1】



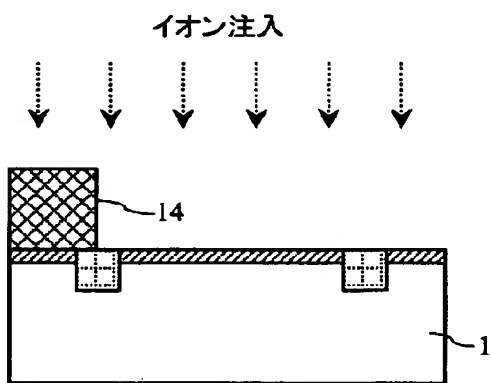
- |                 |                |
|-----------------|----------------|
| 1 シリコン基板        | 7 P型エクステンション領域 |
| 2 N型拡散層         | 8 シリコン酸化膜      |
| 3 P型拡散層         | 9 ハフニウム珪酸化膜    |
| 4 素子分離領域        | 10 ゲート電極       |
| 5 P型ソース・ドレイン拡散層 | 11 シリコン酸化膜     |
| 6 N型ソース・ドレイン拡散層 | 12 シリコン窒化膜     |

【図 2】

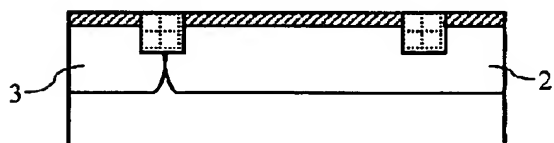
(a)



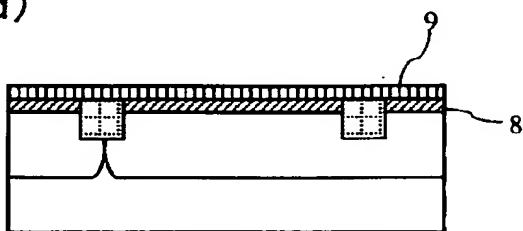
(b)



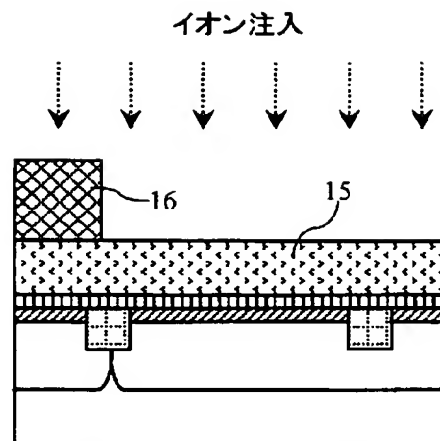
(c)



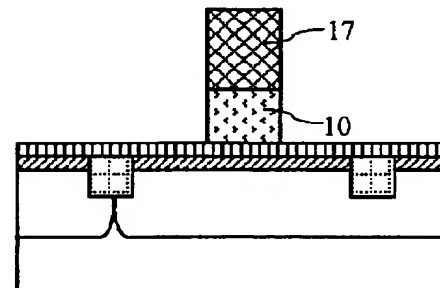
(d)



(e)

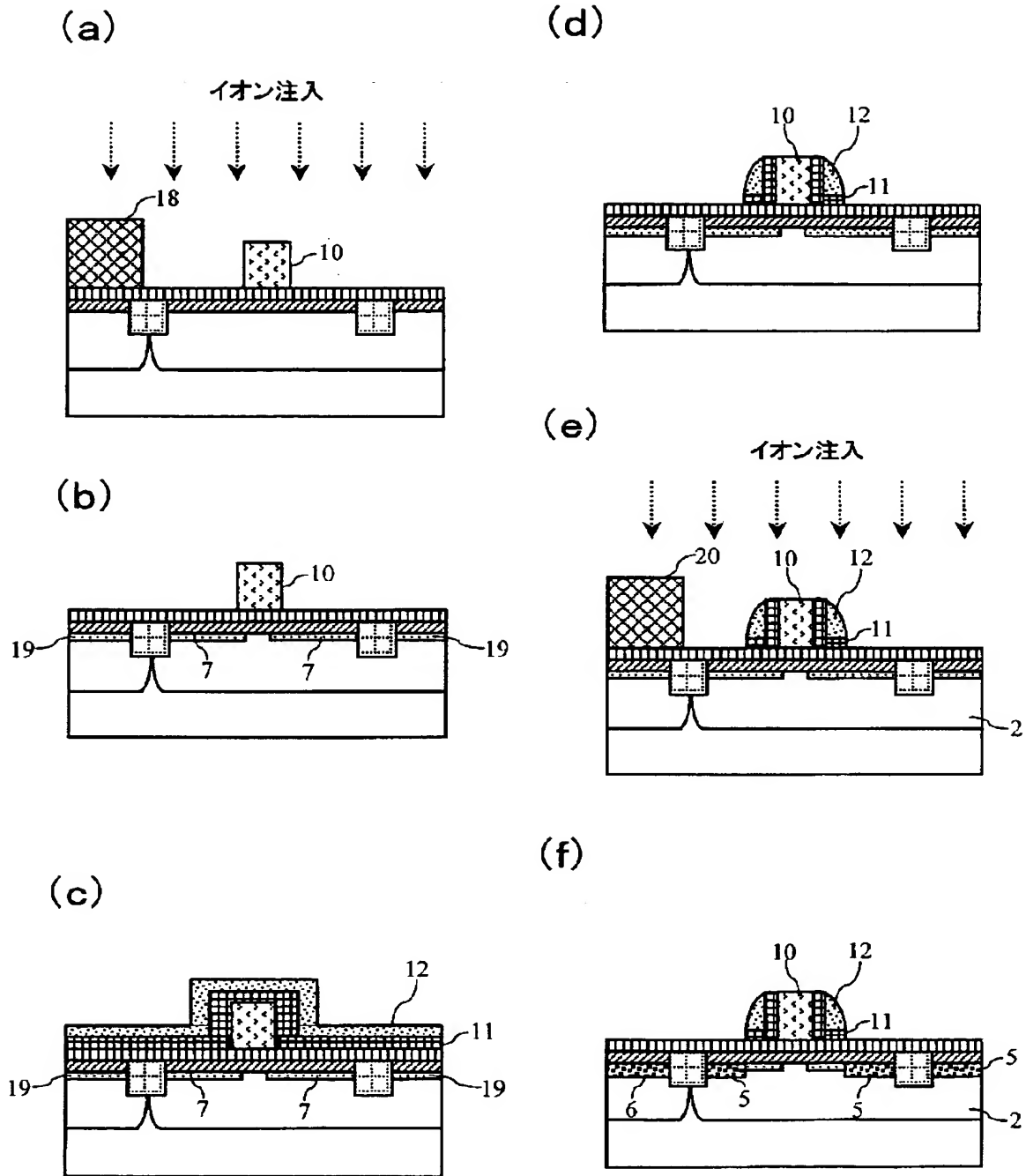


(f)

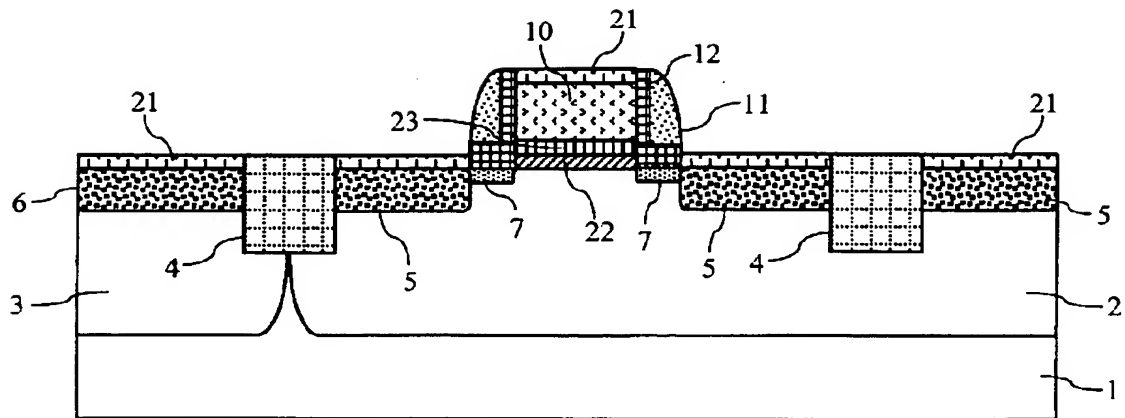




【図 3】

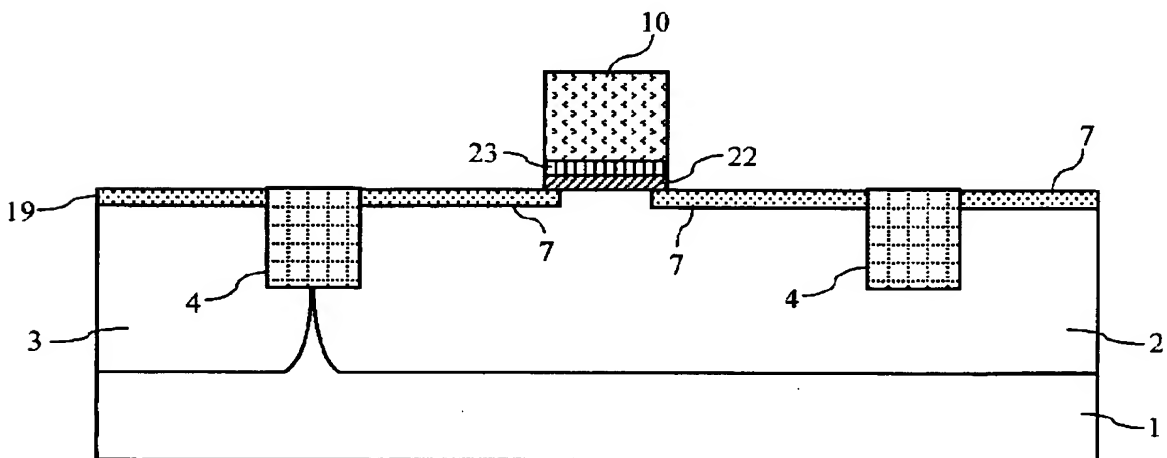


【図 4】

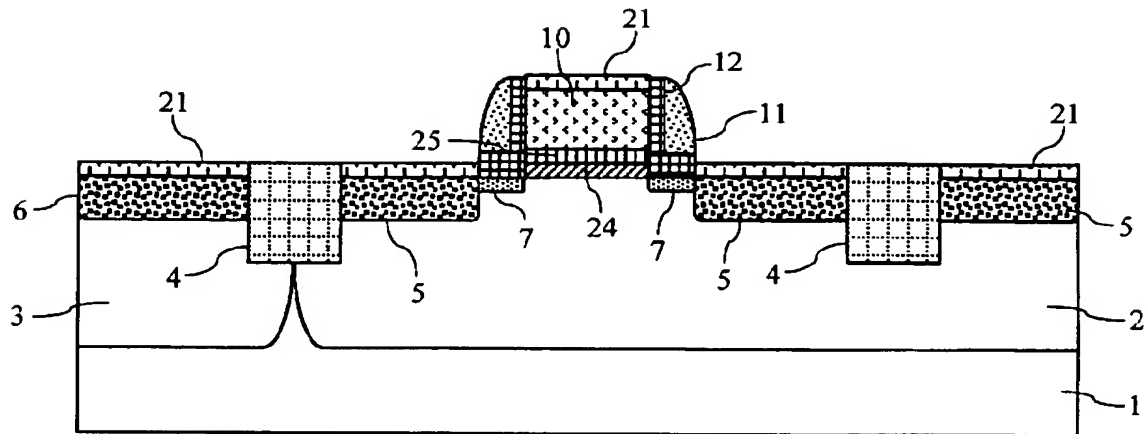


- |                 |                |
|-----------------|----------------|
| 1 シリコン基板        | 7 P型エクステンション領域 |
| 2 N型拡散層         | 10 ゲート電極       |
| 3 P型拡散層         | 11 シリコン酸化膜     |
| 4 素子分離領域        | 12 シリコン窒化膜     |
| 5 P型ソース・ドレイン拡散層 | 21 ニッケルシリサイド層  |
| 6 N型ソース・ドレイン拡散層 | 22 シリコン酸窒化膜    |
|                 | 23 ハフニウム珪酸化膜   |

【図 5】

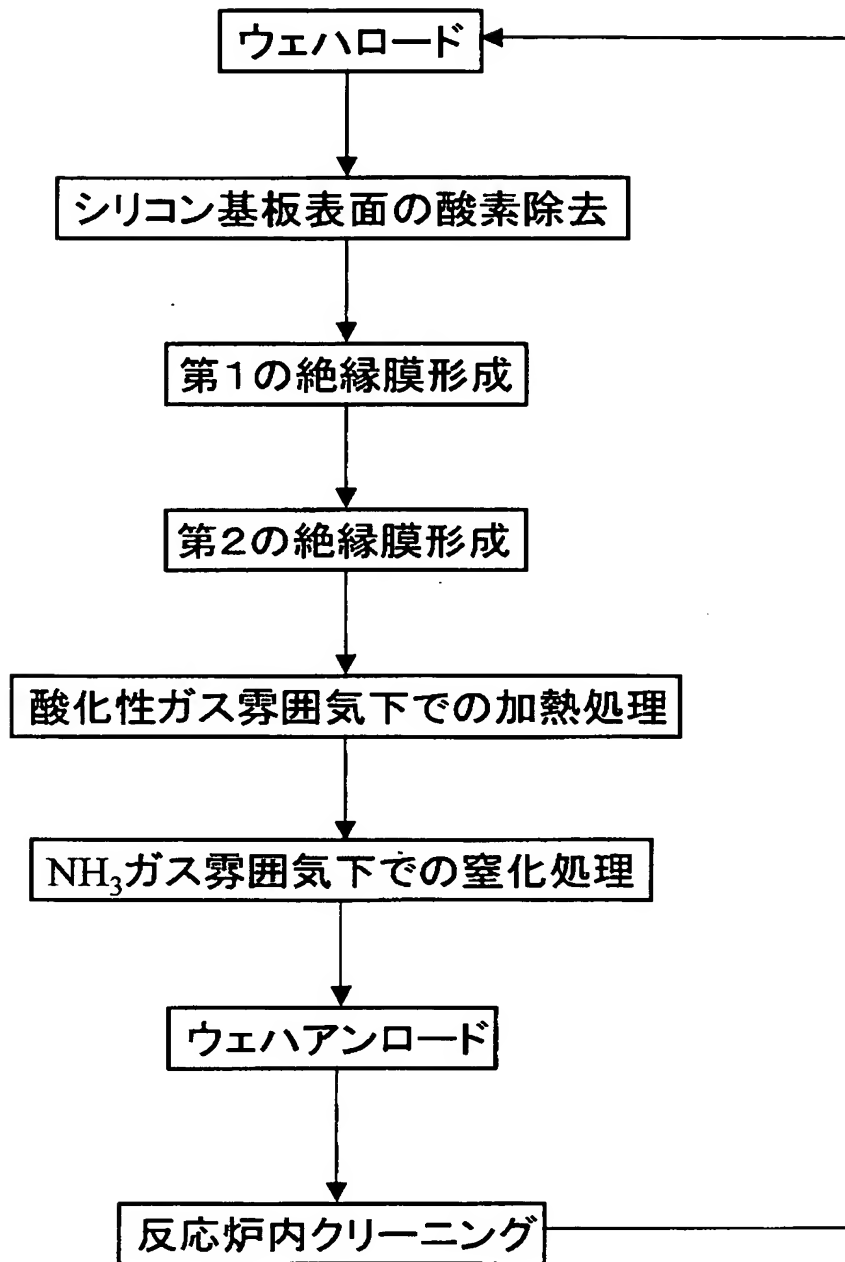


【図 6】



- |                 |                |
|-----------------|----------------|
| 1 シリコン基板        | 7 P型エクステンション領域 |
| 2 N型拡散層         | 10 ゲート電極       |
| 3 P型拡散層         | 11 シリコン酸化膜     |
| 4 素子分離領域        | 12 シリコン窒化膜     |
| 5 P型ソース・ドレイン拡散層 | 21 ニッケルシリサイド層  |
| 6 N型ソース・ドレイン拡散層 | 24 シリコン窒化膜     |
|                 | 25 ハフニウム珪酸化膜   |

【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリコン基板との界面特性に優れた絶縁膜を形成し、高性能の半導体装置およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 シリコン基板 1 上に第 1 の絶縁膜としてのシリコン酸化膜 8 を形成し、この上に第 2 の絶縁膜としてのハフニウム珪酸化膜 9 を形成する。シリコン酸化膜 8 の膜厚は 1 nm 以下であり、オキサイド含有量は 30 % 以下である。シリコン酸化膜はシリコン酸窒化膜であってもよい。また、膜厚が 1 nm 以下であり酸素含有量が 0.1 atom % 未満であるシリコン窒化膜であってもよい。

【選択図】 図 1



特願 2003-093989

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[597114926]

1. 変更年月日      1997年    8月12日  
    [変更理由]      新規登録  
          住 所      神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地  
          氏 名      株式会社半導体先端テクノロジーズ
  
2. 変更年月日      2002年    4月10日  
    [変更理由]      住所変更  
          住 所      茨城県つくば市小野川16番地1  
          氏 名      株式会社半導体先端テクノロジーズ